

## PCT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 23 May 2001 (23.05.01)	
<b>International application No.</b> PCT/JP00/06257	<b>Applicant's or agent's file reference</b> 661957
<b>International filing date (day/month/year)</b> 13 September 2000 (13.09.00)	<b>Priority date (day/month/year)</b> 17 September 1999 (17.09.99)
<b>Applicant</b> SATO, Kazuyuki et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

26 March 2001 (26.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<b>The International Bureau of WIPO</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	<b>Authorized officer</b>  Maria Kirchner  Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

**THIS PAGE BLANK**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年3月29日 (29.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/21879 A1

- (51) 国際特許分類: D06M 13/144, 15/277 [JP/JP]. 山口史彦 (YAMAGUCHI, Fumihiko) [JP/JP]. 中前靖史 (NAKAMAE, Yasushi) [JP/JP]. 矢野浩子 (YANO, Hiroko) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/06257
- (22) 国際出願日: 2000年9月13日 (13.09.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願平11/263591 1999年9月17日 (17.09.1999) JP (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者: および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤数行 (SATO, Kazuyuki) [JP/JP]. 森田正道 (MORITA, Masamichi) 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SURFACE-TREATING AGENT COMPRISING INORGANIC/ORGANIC HYBRID MATERIAL

(54) 発明の名称: 無機・有機ハイブリッド材料からなる表面処理剤

(57) Abstract: A surface-treating agent which comprises (A) a metal alkoxide and (B) a polymer of (B-i) a monomer having a carbon-carbon double bond and a metal alkoxide group, (B-ii) a fluorine-free (meth)acrylic acid derivative monomer, and (B-iii) a fluorine compound having a functional group reactive with a metal alkoxide or (B-iv) a fluoromonomer having a carbon-carbon double bond. The surface treating agent imparts durability which enables sufficient water-and-oil repellency and unsusceptibility to fouling to be maintained before and after cleaning.

(57) 要約:

(A) 金属アルコキシド、ならびに

(B) (B-i) 炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノ

マー、

(B-ii) 非フッ素系 (メタ) アクリル酸誘導体モノマー、および

(B-iii) 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化

合物または (B-iv) 炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマー

からなる重合体からなる表面処理剤は、クリーニング前後に十分な撥水撥油性および防汚性を維持する耐久性を与える。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 明 細 書

## 無機・有機ハイブリッド材料からなる表面処理剤

## 5 発明の分野

本発明は、繊維製品などの被処理物に、クリーニング後も優れた防汚性を与え、高い残存性を有する表面処理剤に関する。

## 関連技術

10 従来、繊維製品（例えば、カーペット）に撥水撥油性及び防汚性を付与するために、種々の防汚加工剤が提案されている。特公昭48-8606号公報には、両末端にパーフルオロアルキル基を持つ不飽和カルボン酸エステルを重合して得られた単独重合体で繊維を処理することによって汚れ防止性を付与することが開示されている。しかしこの単独重合体では防汚性が不十分である。

15 特公昭51-3767号公報では、(i) 片末端にパーフルオロアルキル基を持ち、他方の片末端にフッ素原子を含まない脂肪族基または芳香族基を有するマレイン酸またはフマル酸のエステル、及び(ii) 他の重合性不飽和化合物とを共重合して得られた重合体で繊維を処理することによって、繊維に撥水性及び撥油性を付与することが開示されている。マレイン酸またはフマル酸のエステルの  
20 1つの末端基はフッ素原子を含まないので、重合性は良い。しかし、この重合体は撥水撥油性が不十分であり、防汚性も不十分である。

USP 3, 594, 353には両末端あるいは片末端がパーフルオロアルキル基のイタコン酸のエステルを単独重合して得られた或いは他の重合性不飽和化合物と共重合して得られた重合体で、繊維を処理することによって、繊維に撥水性  
25 を与え、油に対する汚れ防止性を付与することが開示されている。しかし、この共重合体において、撥水撥油性及び防汚性は不十分である。

J. Applied Polymer Science, 65 (12), 2387 (1997)には、疎水性の無機・有機ハイブリッド材料薄膜をガラス上に設けることによって撥水性とガラス保護を与えることが開示されている。しかし、このハイブリッド材料において撥水性及

び防汚性は不十分である。

従来提案されているいずれの防汚加工剤も、十分な撥水撥油性及び防汚性を有しておらず、クリーニング耐久性もないのが現状である。

5 上記の従来法で処理された撥水撥油・防汚加工カーペットは処理直後の初期の撥水撥油性及び防汚性は未処理のカーペットよりは良好ではあるが、十分な性能とは言えず、またクリーニング耐久性についても不十分であった。

## 発明の概要

10 本発明の目的は、クリーニング前後に十分な撥水撥油性および防汚性を維持する耐久性を与える表面処理剤（例えば、カーペット用処理剤）を提供することにある。

本発明は、繊維に処理した際に、処理繊維が、

（１）防汚性試験において、クリーニング後に以下の式で示される防汚率の値が３０％以上

15 
$$\text{防汚率(\%)} = 100 \times (\Delta E_n - \Delta E_{Tn}) / \Delta E_n$$

$\Delta E_n$  : 未処理カーペットの防汚試験後の色差

$\Delta E_{Tn}$  : 表面処理剤処理カーペットの防汚試験後の色差

$n$  : クリーニング回数 ( $n$  は 1 ～ 20 の整数)

20 （２）IR-ATR法による塗膜の表面分析において、クリーニング後で以下の式で示される表面処理剤の残存率の値が１０％以上

$$\text{残存率(\%)} = 100 \times (A_2 / A_1)$$

$A_1$  : クリーニング前のIR強度比

$A_2$  : クリーニング後のIR強度比

25 （３）表面処理剤のヌープ硬度（KH）が５以上の特性を有する表面処理剤を提供する。

本発明は、

（A）金属アルコキシド、ならびに

（B）

（B-i）炭素－炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー、

(B-i i) 非フッ素系 (メタ) アクリル酸誘導体モノマー、および  
(B-i i i) 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物または  
(B-i v) 炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマー  
からなる重合体

5 からなる表面処理剤を提供する。

さらに、本発明は、

(A) 金属アルコキシド、ならびに

(C)

(C-i) 非フッ素系 (メタ) アクリル酸誘導体モノマー、

10 (C-i i) 炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマー  
からなる重合体

からなる表面処理剤をも提供する。

加えて、本発明は、

(A) 金属アルコキシド、

15 (D) (D-i) 非フッ素系 (メタ) アクリル酸誘導体モノマーからなる重合体、  
および

(E) 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物  
からなる表面処理剤をも提供する。

20 発明の詳細な説明

重合体 (B) は、

(B-i) 炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー、

(B-i i) 非フッ素系 (メタ) アクリル酸誘導体モノマー、および

(B-i i i) 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物また

25 は (B-i v) 炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマー  
からなる共重合体である。

重合体 (C) は、

(C-i) 非フッ素系 (メタ) アクリル酸誘導体モノマー、

(C-i i) 炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマー

からなる共重合体である。

重合体 (D) は、(D-i) 非フッ素系 (メタ) アクリル酸誘導体モノマーからなる単独重合体または共重合体である。

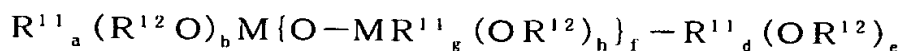
5 重合体 (B) における (B-ii) 非フッ素系 (メタ) アクリル酸誘導体モノマーと、重合体 (C) における (C-i) 非フッ素系 (メタ) アクリル酸誘導体モノマーと、重合体 (D) における (D-i) 非フッ素系 (メタ) アクリル酸誘導体モノマーとは同様のものである。

10 重合体 (B) における (B-iv) 炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマーと、重合体 (C) における (C-ii) 炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマーとは同様のものである。

重合体 (B) における (B-iii) 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物と、(E) 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物とは同様のものである。

15 重合体 (B), (C) および (D) の重量平均分子量は、5,000~500,000、例えば10,000~200,000であってよい (GPCにより測定)。

金属アルコキシド (A) は、加水分解重合性有機金属化合物であり、少なくとも1つのアルコキシ基を有する。金属アルコキシド (A) は、例えば、一般式：

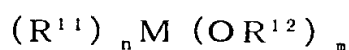


20 [式中、それぞれの  $R^{11}$  はメタクリロキシ基、アクリロキシ基、ビニル基含有有機基、アルキル基、ビニル基、アリール基、またはエポキシ基含有有機基を表し、それぞれの  $R^{12}$  はアルキル基、アルコキシアルキル基、またはアリール基を表し、Mは金属を表し、aは0~3、bは0~4、 $a+b=2\sim4$ 、dは1または0、eは1または0、 $d+e=1$ 、fは0~10、例えば0~4、gは0~3、hは

25 0~3、 $g+h=1\sim3$ であり、b、eおよびhの少なくとも1つが1以上である。]

で示される化合物であってよい。

金属アルコキシド (A) は、例えば、一般式：





[式中、 $R^{11}$ はメタクリロキシ基、アクリロキシ基、ビニル基含有有機基、アルキル基、ビニル基、アリール基、またはエポキシ基含有有機基を表し、 $R^{12}$ はアルキル基、アルコキシアルキル基、またはアリール基を表し、 $M$ は金属を表し、 $m$ は2～5、特に3または4、 $n$ は0～2、特に0または1、 $m+n=3\sim5$ 、特に4である。]

で示される化合物であってよい。

金属アルコキシド (A) のアルコキシ基数は1～12、例えば1～4であってよい。

アルキル基 ( $R^{11}$ および $R^{12}$ ) の炭素数は、例えば1～6である。アリール基の炭素数は例えば6～18である。ビニル基含有有機基およびエポキシ基含有有機基の炭素数は、例えば、2～6である。ビニル基含有有機基の例は、ビニル基などである。エポキシ基含有有機基の例は、グリシジル基などである。アルコキシアルキル基において、アルコキシ基の炭素数は例えば1～6であり、アルキル基の炭素数は1～6であってよい。

$M$  (金属) の例は、ケイ素 (Si)、チタン (Ti)、アルミニウム (Al)、ジルコニウム (Zr)、スズ (Sn) および鉄 (Fe) である。

金属アルコキシド (A) の例は、

テトラエトキシラン  $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4]$  (4官能)

メチルトリエトキシラン  $[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$  (3官能)

ジメチルジエトキシラン  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]$  (2官能)

トリメチルエトキシラン  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_3]$  (1官能)

エトキシシロキサンオリゴマー  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-\{\text{O}-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\}_n-(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]$

( $n=1\sim4$ ) (6～12官能)

である。

炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー (B-i) は、少なくとも1つ (例えば、3つ) のアルコキシ基を有する金属アルコキシド基を有してよい。

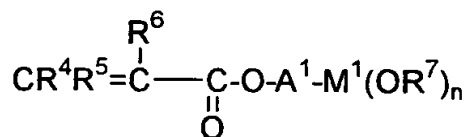
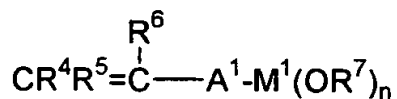
金属アルコキシド基は、例えば

$-\text{M}(\text{OR}^3)_n$

[式中、Mは、Si、Ti、Al、Zn、Sn、Feなどの金属であり、R<sup>3</sup>は、炭素数1～4のアルキル基であり、nは1～3である。]

で示される。

炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー (B-i) は、  
5 式：

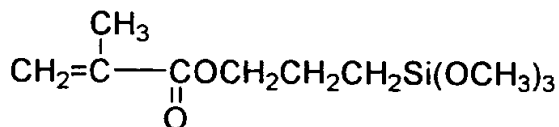


[式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は、同じであっても異なってもよく、水素または炭素数1～4のアルキル基であり、A<sup>1</sup>は、直接結合または2価の有機基であり、M<sup>1</sup>はSi、Ti、Al、Zn、Sn、Feなどの金属であり、nは1～3である。]

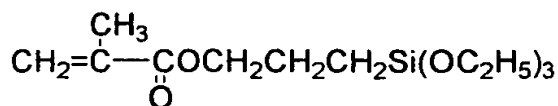
で示される化合物であってよい。

炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー (B-i) としては、アルコキシシリル基含有モノマーまたはアルコキシチタン基含有モノマーが挙げられる。  
15

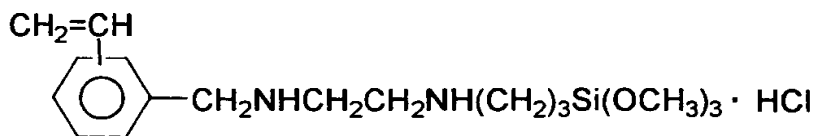
アルコキシシリル基含有モノマーとして、例えば、以下のものが例示される。



(3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)

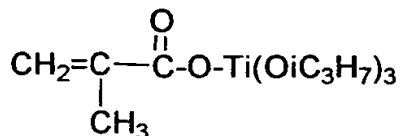


(3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン)



(N-[2-(ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩)

また、アルコキシチタン基含有モノマーとして、例えば、以下のものが例示される。



(チタンメタクリレートトリイソプロポキサイド)

炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー (B-i) の量は、金属アルコキシド (A) 100重量部に対して0.1~200重量部、例えば50~100重量部であってよい。

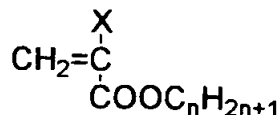
非フッ素系(メタ)アクリル酸誘導体モノマー (B-ii) および (C-i) および (D-i) は、カーペットのクリーニング後も被処理物との密着性が良好である。非フッ素系(メタ)アクリル酸誘導体モノマーは、(メタ)アクリル酸自体を含まない。

非フッ素系(メタ)アクリル酸誘導体モノマーとしては、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル基(アクリル基:  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ) 含有窒素化合物(例えば、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル)が挙げられる。

(メタ)アクリレートは、アルキル(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリ

コール(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレートからなる群から選択されてよい。(メタ)アクリレートは、単独または2種以上を混合してして使用することができる。

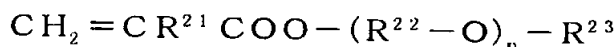
- 5 アルキル(メタ)アクリレートは、例えば、以下の構造式を有する。



[式中、Xは水素原子またはメチル基であり、nは1～22(例えば、1～10)である。]

- 10 アルキル(メタ)アクリレートの具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、
- 15 ベヘニル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートは、例えば、以下の構造式を有する。



- 20 [式中、 $\text{R}^{21}$ および $\text{R}^{23}$ は水素またはメチル基、 $\text{R}^{22}$ は炭素数2～6のアルキレン基、nは1～50の整数を表す。]

ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートの具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、



[式中、nは、2、5または8である。]

- 25 などが例示される。

3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートは、式：



[式中、 $\text{R}^{31}$ は水素原子またはメチル基である。]

で示される。

グリセロールモノ（メタ）アクリレートは、式：



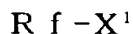
[式中、 $\text{R}^{41}$ は水素原子またはメチル基である。]

で示される。

（メタ）アクリル基含有窒素化合物としては、（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、塩化トリメチルアンモニウムエチル（メタ）アクリレート、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、ブロックされたイソシアネート基含有（メタ）アクリレート、ウレタンまたはウレア結合を1つ以上有する（メタ）アクリレートなどが例示される。

非フッ素系（メタ）アクリル酸誘導体モノマー（B-i i）および（C-i）および（D-i）の量は、金属アルコキシド（A）100重量部に対して0.1～200重量部、例えば0.25～10重量部であってよい。

金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物（B-i i i）および（E）は、例えば、



[式中、Rfはフルオロアルキル基を表し、 $\text{X}^1$ はアルコキシシラン基、カルボキシ基、水酸基、エポキシ基、リン酸基、ハロゲン化シリル基、スルホン酸基、イソシアネートおよびブロックされたイソシアネート基からなる群から選択された反応性基を表す。]

で示される化合物である。

Rf基の炭素数は、炭素数3～21、特に7～17であってよい。

Rf基（フルオロアルキル基）は $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2-$ （ $n \geq 0$ ）であってよい。金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物（B-i

i i) および (E) は、特に  $Rf-OH$  または  $Rf-Si(OR^{31})_3$  [ただし、それぞれの  $R^{31}$  は独立的に  $C_{1-20}$  アルキル基である。] であってよい。

金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物 (B-i i i) および (E) は、シラン、アルコール、クロロシラン、エポキシ、リン酸エステル  
5 であってよい。

金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物の例は、次のとおりである。

2-パーフルオロオクチルトリエトキシシラン  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_3CH_2CH_2-Si(OCH_2CH_3)_3]$ 、

2-パーフルオロデシルトリエトキシシラン  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_4CH_2CH_2-Si(OCH_2CH_3)_3]$ 、

10 2-パーフルオロドデシルトリエトキシシラン  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_5CH_2CH_2-Si(OCH_2CH_3)_3]$ 、

2-パーフルオロテトラデシルトリエトキシシラン  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_6CH_2CH_2-Si(OCH_2CH_3)_3]$ 、

2-パーフルオロオクチルエタノール  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_3CH_2CH_2OH]$ 、

2-パーフルオロデシルエタノール  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_4CH_2CH_2OH]$ 、

2-パーフルオロドデシルエタノール  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_5CH_2CH_2OH]$ 、

15 2-パーフルオロテトラデシルエタノール  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_6CH_2CH_2OH]$ 、

2-パーフルオロオクチルトリクロロシラン  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_3CH_2CH_2-SiCl_3]$ 、

2-パーフルオロデシルトリクロロシラン  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_4CH_2CH_2-SiCl_3]$ 、

2-パーフルオロドデシルトリクロロシラン  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_5CH_2CH_2-SiCl_3]$ 、

2-パーフルオロテトラデシルトリクロロシラン  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_6CH_2CH_2-SiCl_3]$ 、

20 3-パーフルオロオクチル-1,2-エポキシプロパン  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_3-Gly]$ 、

3-パーフルオロデシル-1,2-エポキシプロパン  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_4-Gly]$ 、

3-パーフルオロドデシル-1,2-エポキシプロパン  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_5-Gly]$ 、

3-パーフルオロテトラデシル-1,2-エポキシプロパン  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_6-Gly]$ 、

(Gly はグリシジル基である。)

25 2-パーフルオロオクチルエチルホスフェート  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_3-CH_2CH_2O\}_m-PO-(OH)_{3-m}]$ 、

2-パーフルオロデシルエチルホスフェート  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_4-CH_2CH_2O\}_m-PO-(OH)_{3-m}]$ 、

2-パーフルオロドデシルエチルホスフェート  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_5-CH_2CH_2O\}_m-PO-(OH)_{3-m}]$ 、

2-パーフルオロテトラデシルエチルホスフェート  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_6-CH_2CH_2O\}_m-PO-(OH)_{3-m}]$ 、

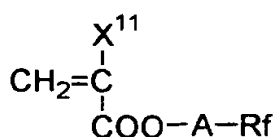
( $m = 1 \sim 3$ )

金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物 (B-iii) および (E) の量は、金属アルコキシド (A) 100重量部に対して0.1～50重量部、例えば1.0～5.0重量部であってよい。

炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマー (B-iv) および (C-ii) は、含フッ素 (メタ) アクリレート、含フッ素マレエートまたは含フッ素マレートであってよい。

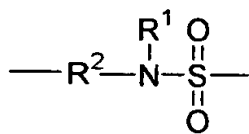
含フッ素 (メタ) アクリレートの例は以下の構造式を有する。

一般式(1) :

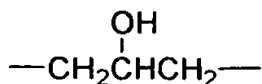


[式中、Rfは炭素数6～16のポリフルオロアルキル基もしくはパーフルオロポリエーテル基であり、

Aは炭素数1～4のアルキレン基、



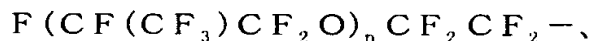
(但し、R<sup>1</sup>は炭素数1～4のアルキル基、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルキレン基である)、もしくは、



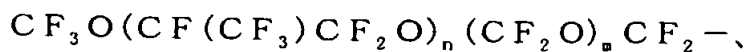
であり、X<sup>11</sup>は、水素原子またはメチル基である。]

ポリフルオロアルキル基 (Rf基) は、パーフルオロアルキル基であってよい。

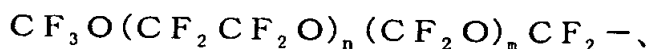
パーフルオロポリエーテル基は、具体的には、次のとおりである。



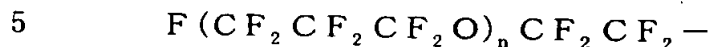
[式中、n=3～30の整数である。]



[式中、 $n=2\sim30$ 、 $m=3\sim70$ の整数である。]



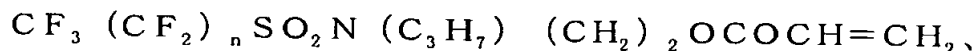
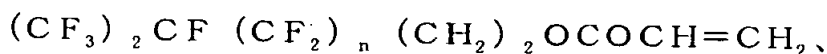
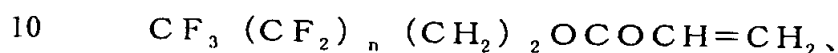
[式中、 $n=2\sim40$ 、 $m=4\sim70$ の整数である。]



[式中、 $n=3\sim30$ の整数である。]

パーフルオロポリエーテル基の数平均分子量 ( $^{19}\text{F}$ -NMRにより測定) は、  
5000～5,000の範囲であることが好ましい。

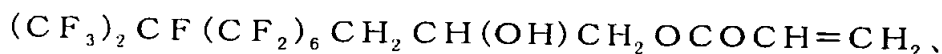
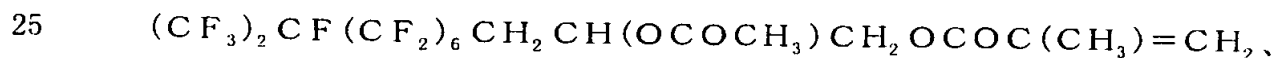
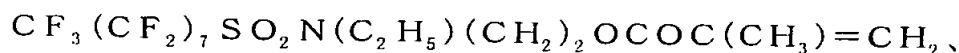
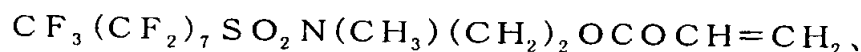
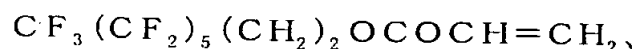
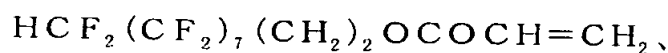
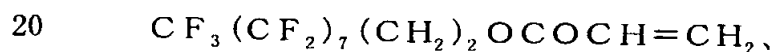
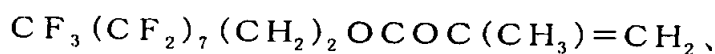
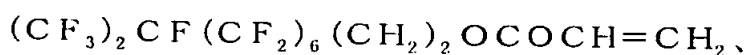
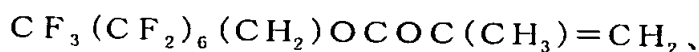
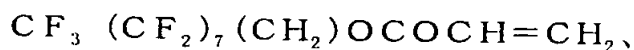
含フッ素 (メタ) アクリレートは、



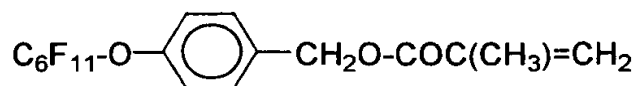
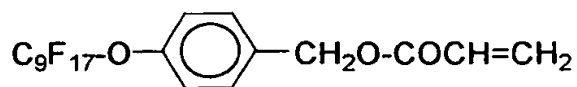
[式中、 $n=0\sim10$ である。]

であってよい。

15 含フッ素 (メタ) アクリレートの具体例は、次のとおりである。

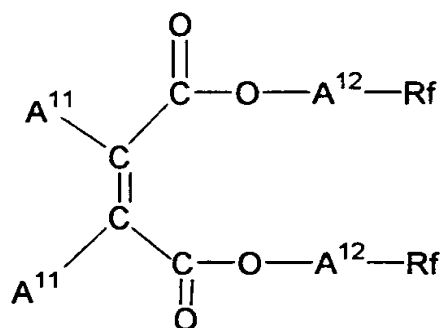






$\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{10}\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、  
などが例示される。

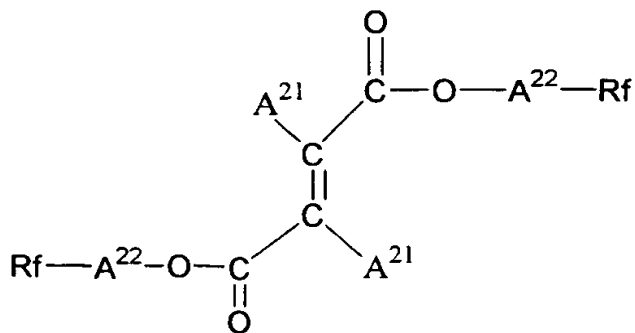
5 含フッ素マレエートは、式：



[式中、Rfは、炭素数3～21のパーフルオロアルキル基、 $\text{A}^{11}$ は、水素または炭素数1～4のアルキル基、 $\text{A}^{12}$ は、炭素数1～4のアルキレン基である。]

10 であってよい。

含フッ素フマレートは、式：



[式中、Rfは、炭素数3～21のパーフルオロアルキル基、 $\text{A}^{21}$ は、水素または炭素数1～4のアルキル基、 $\text{A}^{22}$ は、炭素数1～4のアルキレン基である。]

15

であってよい。

炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマー (B-i v) および (C-i i) の量は、金属アルコキシド (A) 100重量部に対して0.1~50重量部、例えば1.0~5.0重量部であってよい。

本発明の表面処理剤は、無機・有機ハイブリッド材料用組成物である。

- 5 無機・有機ハイブリッド材料は、有機成分および無機成分から形成される。有機成分は、非フッ素系 (メタ) アクリル酸誘導体モノマー (B-i i) および (C-i) および (D-i)、金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物 (B-i i i) および (E)、ならびに炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマー (B-i v) および (C-i i) である。無機成分は、金属アルコキシド (A) および炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー (B-i) である。
- 10

- 無機・有機ハイブリッド材料用組成物から、金属酸化物 (特に $\text{MO}_2$  (Mは金属原子)) 系3次元微細構造体 (以下、微細構造体と省略する) 中に、ポリマーを分散させた構造を有する無機・有機ハイブリッド材料が得られる。金属アルコキシド (すなわち、金属アルコキシド (A) と炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー (B-i)) は、ゾルーゲル法により加水分解および縮合して、金属酸化物 (例えば、 $\text{MO}_2$ ) 系微細構造体を形成する。金属酸化物系微細構造体中に、重合体 (即ち、重合体 (B) または (C) または (D)) が分散されている無機・有機ハイブリッド材料が形成される。金属アルコキシド (A) と重合体 (B) との間には、共有結合が形成されている。金属アルコキシド (A) と重合体 (C) との間には、水素結合が形成されている。金属アルコキシド (A) と重合体 (D) との間には、共有結合が形成されていない。
- 15
- 20

無機・有機ハイブリッド材料は、表面処理剤、特に繊維製品用処理剤として適しており、優れた防汚耐久性および透明性を有し、疎水性である。

- 25 基材上に、無機・有機ハイブリッド材料の塗膜を形成する。基材は高分子素材であってよい。基材の形態は、例えば、フィルム、ファイバーおよび布などであってよい。

無機・有機ハイブリッド材料の塗膜が、表面全体に微細な凹凸が形成されて粗面化された凹凸層とからなっていてよい。塗膜の凹凸層の表面粗さが最大高さ

( $R_{max}$ ) で  $0.001 \sim 1 \mu m$  であってよい。塗膜の膜厚が  $0.01 \sim 100 \mu m$  であってよい。

無機・有機ハイブリッド材料から形成される膜のヌープ硬度 (KH) は 5 以上である。ヌープ硬度は、例えば、6 以上、特に 8 以上であってよい。ヌープ硬度は、寺沢式微小硬度計 (SM-2 太洋テスター製) により測定する。

無機・有機ハイブリッド材料は、水に対する接触角が  $100^\circ$  以上であってよい。

金属アルコキシド (A)、炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー (B-i)、非フッ素系 (メタ) アクリル酸誘導体モノマー (B-ii) および (C-i) および (D-i)、金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物 (B-iii) および (E)、ならびに含フッ素モノマー (B-iv) および (C-ii) から選択された成分を、水性媒体中で、触媒 (例えば、酸または塩基) の存在下で、加水分解し、加水分解生成物 (すなわち、無機・有機ハイブリッド材料) を得る。加水分解生成物を媒体 (水または有機溶媒) に溶解または分散し、開始剤 (および要すれば架橋剤)、必要に応じて乳化剤を加えて、ハイブリッド材料/媒体混合物を得る。混合物は、熱または光 (UV 光) を加えて得られる。

有機溶媒の例は、アルコール (例えば、メタノール、エタノール)、エーテル (例えば、ベンゾインメチルエーテル)、アミド (例えば、N, N-ジメチルホルムアミド) である。開始剤の例は、過酸化物 (例えば、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、過硫酸アンモニウム)、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルである。架橋剤の例は、ビスアクリルアミド (例えば、N, N-メチレンビスアクリルアミド) である。水に無機・有機ハイブリッド材料を分散させるために、乳化剤、pH 調整剤等を使用することができる。

乳化剤としては、例えばアルキル硫酸エステル塩、アルキルアリール硫酸エステル塩、アルキルりん酸エステル塩、脂肪酸塩等のアニオン系界面活性剤；アルキルアミン塩、アルキル四級アミン塩等のカチオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ブロック型ポリエーテル等のノニオン系界面活性剤；カルボン酸型 (例えばアミノ酸

型、ベタイン型等)、スルホン酸型等の両性界面活性剤等のいずれでも使用可能である。これらの乳化剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

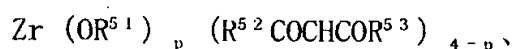
さらに、共重合体中にカルボキシル基やカルボン酸等の酸性基を有する場合は、  
 5 金属アルコキシド(A)、ならびに炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド  
 基を有するモノマー(B-i)の重縮合後に、少なくとも1種の塩基性化合物を添  
 加してpHを調節することが好ましい。また共重合体中にアミノ基やアミンイミド  
 基等の塩基性基を有する場合は、金属アルコキシド(A)、ならびに炭素-炭素二  
 重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー(B-i)の重縮合後に、少  
 10 なくとも1種の酸性化合物を添加してpHを調節することが好ましい。さらに、共  
 重合体中に該酸性基と該塩基性基とを有する場合は、金属アルコキシド(A)、  
 ならびに炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー(B-  
 i)の重縮合後に、これらの基の割合に応じて少なくとも1種の塩基性化合物あ  
 るいは少なくとも1種の酸性化合物を添加して、pHを調節することにより、得ら  
 15 れた共重合体の親水性を高めて、該重合体の分散性を向上させることができる。

前記塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、メチルアミン、ジメチルア  
 ミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、  
 エタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール等のアミン  
 類：カセイカリ、カセイソーダ等のアルカリ金属水酸化物等を挙げることができ、  
 20 また、前記酸性化合物としては、例えば、塩酸、りん酸、硫酸、硝酸等の無機酸  
 類：ぎ酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、しゅう酸、クエン酸、アジピン酸、(メ  
 タ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の有機酸類を挙げること  
 ができる。前記pH調節時のpH値は、通常、6~10、好ましくは7~8である。

水系分散体における水系媒体は本質的に水からなるが、場合によりアルコール  
 25 等の有機溶媒を数重量%程度まで含まれていてもよい。

さらに、本発明においては、下記する(F)金属キレート化合物および(G)  
 $\beta$ -ケト化合物を使用することが好ましい。

金属キレート化合物(F)は、下記の一般式：



Ti (OR<sup>51</sup>)<sub>q</sub> (R<sup>52</sup>COCHCOR<sup>53</sup>)<sub>4-q</sub> または

Al (OR<sup>51</sup>)<sub>r</sub> (R<sup>52</sup>COCHCOR<sup>53</sup>)<sub>3-r</sub>

[各一般式において、R<sup>51</sup> および R<sup>52</sup> は相互に同一でも異なってもよく、炭素数1～6のアルキル基を示し、R<sup>53</sup> は炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～16のアルコキシル基を示す。]

で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1種の金属キレート化合物および/またはその部分加水分解物からなる。これらの金属キレート化合物 (F) は、金属アルコキシド (A)、ならびに炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー (B-i) の重縮合時に、縮合反応を促進する作用をなすものと考えられる。

金属キレート化合物 (F) を表す前記各式において、R<sup>51</sup> および R<sup>52</sup> の炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の直鎖または分岐鎖のアルキル基を挙げることができる。また、R<sup>53</sup> の炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基等の直鎖または分岐鎖のアルキル基を挙げることができ、炭素数1～16のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ラウリル基、ステアリル基等を挙げることができる。前記各一般式中にR<sup>51</sup>、R<sup>52</sup> あるいはR<sup>53</sup> が2個以上存在する場合、それぞれ相互に同一でも異なってもよい。

このような金属キレート化合物 (F) の具体例としては、トリ-n-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、n-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (n-プロピルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム等のジルコニウムキレート化合物；ジイソプロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス (アセチル

アセトアセテート) チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス (アセチルアセテート) チタニウム等のチタニウムキレート化合物; ジイソプロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジイソプロポキシ・アセチルアセテートアルミニウム、イソプロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、イソプロ  
5 ポキシ・ビス (アセチルアセテート) アルミニウム、トリス (アセチルアセテート) アルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、モノアセチルアセテート・ビス (エチルアセトアセテート) アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物等を挙げることができる。

これらの金属キレート化合物 (F) のうち、トリ-n-ブトキシ・エチルアセト  
10 アセテートジルコニウム、ジイソプロポキシ・ビス (アセチルアセテート) チタニウム、ジイソプロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウムが好ましい。本発明において、金属キレート化合物 (F) は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。金属キレート化合物 (F) の配合割合は、金属アルコキシド (A) 100重量部に対し  
15 て、通常0.01~50重量部、好ましくは0.1~50重量部、さらに好ましくは0.5~10重量部である。このような配合割合で金属キレート化合物 (F) を使用することにより、防汚性がさらに改善される。

また、 $\beta$ -ケト化合物 (G) は、下記一般式:



20 [前記一般式において、 $R^{62}$ および $R^{63}$ のそれぞれは、金属キレート化合物 (F) を表す前記各一般式のそれぞれ $R^{52}$ および $R^{53}$ と同義である。]

で表される $\beta$ -ジケトン類および/または $\beta$ -ケトエステル類を少なくとも1種からなり、本発明の表面処理剤の保存安定性向上剤として作用するものである。即ち、 $\beta$ -ケト化合物 (G) は、水系分散体の調製時に金属キレート化合物 (F) 中の  
25 金属原子に配位することにより、該金属キレート化合物による金属アルコキシド (A)、炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー (B-i) との縮合反応の促進作用を適度に抑制し、得られる組成物の保存安定性をさらに向上させる作用をなすものと考えられる。

このような $\beta$ -ケト化合物 (G) の具体例としては、アセチルアセトン、アセ

ト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸n-プロピル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸n-ブチル、アセト酢酸イソブチル、アセト酢酸sec-ブチル、アセト酢酸t-ブチル、2,4-ヘキサンジオン、2,4-ヘプタンジオン、3,5-ヘプタンジオン、2,4-オクタンジオン、3,5-オクタンジオン、2,4-ノナンジオン、3,5-ノナンジオン、5-メチル-2,4-ヘキサンジオン等を挙げることができる。これらのβ-ケト化合物（G）のうち、特にアセチルアセトン、アセト酢酸エチルが好ましい。本発明において、β-ケト化合物（G）は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。β-ケト化合物（G）の配合割合は、金属キレート化合物（F）1モル当たり、2モル以上、好ましくは3～20モル、さらに好ましくは4～15モルである。

本発明の表面処理剤の水系分散体は、前記金属キレート化合物（F）およびβ-ケト化合物（G）を有していてよいが、所望により種々の他の添加剤を配合することができる。即ち、繊維の防汚性を高めるために、コロイド状シリカおよび/またはコロイド状アルミナ（以下、これらをまとめて「（H）コロイド状添加剤」ともいう。）を少なくとも1種配合することができる。

前記コロイド状シリカは、高純度無水ケイ酸を水および/または親水性有機溶媒中に分散した分散液であり、その平均粒径は通常、5～100nm、好ましくは10～50nmで、固形分濃度は通常、10～40重量%程度である。このようなコロイド状シリカは、例えば、スノーテックス、メタノールシリカゾル、イソプロパノールシリカゾル（以上、日産化学工業（株）製）である。

前記コロイド状アルミナは、水を分散媒とするpHが2.5～6の範囲のアルミナゾル、あるいは親水性有機溶媒を分散媒とするアルミナゾルであり、その平均粒径は、通常5～200nm、好ましくは10～100nmで、固形分濃度は、通常5～25重量%程度である。アルミナとしては、例えば合成アルミナ、ベーマイト、擬ベーマイト等が使用される。このようなコロイド状アルミナは、例えば、アルミナゾル-100、アルミナゾル-200、アルミナゾル-520（以上、日産化学工業（株）製）等の商品名で市販されている。本発明において、（H）コロイド状添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。（H）コロイド状添加剤の配合割合は、固形分換算で、共重合体（即ち、重合体（B）、（C）および（D））

100重量部に対して、通常30重量部以下、好ましくは20重量部以下、例えば0.1～20重量部である。

ハイブリッド材料／媒体混合物を基材の表面に適用した後、硬化を行ってよい。硬化は、熱（例えば、100～150℃の加熱）などによって行える。

5       本発明の無機・有機ハイブリッド材料（表面処理剤）は、従来既知の方法により基材（被処理物）に適用することができる。通常、該表面処理剤を有機溶剤または水に希釈して、被処理物（例えば、カーペット）に対して浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布などのような既知の方法により、被処理物の表面に付着させる。また、必要ならば、カーペット生地、カーペット糸を、塗布前にスチーム処理を行ってもよい。

10       さらに、本発明の表面処理剤に他の撥水剤や撥油剤あるいは、防虫剤、柔軟剤、抗菌剤、難燃剤、帯電防止剤、塗料定着剤、防シワ剤などを添加して併用することも可能である。浸漬塗布の場合、浸漬液における無機・有機ハイブリッド材料の濃度は0.05～30重量%であってよい。スプレー塗布の場合、処理液における無機・有機ハイブリッド材料の濃度は0.1～5重量%であってよい。

15       本発明の表面処理剤で処理される物品は繊維製品であってよい。特にカーペットであることが好ましい。繊維製品としては種々の例を挙げることができる。例えば、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維などの無機繊維、あるいはこれらの混合繊維が挙げられる。本発明の加工剤は、洗剤溶液、ブラッシング（機械的）に対する抵抗性に優れるので、ナイロン、ポリプロピレンのカーペットに対して好適に使用できる。

20       繊維製品は、繊維、糸、布等の形態のいずれであっていてもよい。本発明の表面処理剤でカーペットを処理する場合に、繊維または糸を表面処理剤で処理した後にカーペットを形成してもよいし、あるいは形成されたカーペットを表面処理剤で処理してもよい。

25       本発明の表面処理剤で処理され得る被処理物は、繊維製品の他、ガラス、紙、木材、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属、石材、コンクリートおよび



酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面、プラスター、建材、ゴム、光導波路、コンタクトレンズなどを挙げることができる。

また、本発明の表面処理剤で処理され得る被処理物として、画像形成装置用部材を挙げることが出来る。ここで、画像形成装置としては、複写機およびプリンター、ファクシミリやそれらの複合機を例示することが出来る。また、部材の形状としては、ロール状、ブレード状、ベルト状など各種形状のものが挙げられる。具体的には、感光体、帯電ロール、帯電ブラシ、帯電ブレード、現像ロール、中間転写ロール、中間転写ベルト、紙転写ロール、転写定着ベルト、定着ロール、定着ベルト、加圧ロール、加圧ベルト、給紙ロール、給紙ベルト、分離爪、クリーニングブレード、クリーニングロール等が挙げられるが、これらの呼称に限定されるものではない。また、粉体トナーを使用する電子写真方式の画像形成装置用部材に限定されるものではなく、トナージェット方式、液体トナー方式、インクジェット方式、昇華式、熱転写式等各種方式における画像形成装置用部材に適用可能であることはいうまでもない。さらに、液晶表示装置やディスプレイ表面などの反射防止剤、導波路、層間絶縁膜や、エアコンの熱交換器等の表面処理剤としても有用である。

本発明の表面処理剤をカーペット用繊維にした際に、防汚性試験において、クリーニング後の以下の式で示される防汚率の値が30%以上

$$\text{防汚率(\%)} = 100 \times (\Delta E_n - \Delta E_{Tn}) / \Delta E_n$$

$\Delta E_n$  : 未処理カーペットの防汚試験後の色差

$\Delta E_{Tn}$  : 表面処理剤処理カーペットの防汚試験後の色差

$n$  : クリーニング回数 ( $n$ は1～20の整数)

を達成できる。

防汚試験は、AATCC-TM-123-1995に準じて、クリーニングは、AATCC-TM-138-1992の方法に準じて行う。

防汚試験後の色差 $\Delta E$ は、次の式：

$$\Delta E = \{ (L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2 \}^{0.5}$$

[式中、 $L_1^*$ 、 $a_1^*$ 、 $b_1^*$ は防汚試験後のカーペットの $L^* a^* b^*$ 系で算出した物体色を、 $L_2^*$ 、 $a_2^*$ 、 $b_2^*$ は防汚試験前のカーペットの $L^* a^* b^*$ 系で算出し

た物体色をそれぞれ示す。]

で示される。

防汚率は、クリーニング回数が3回、好ましくは5回、より好ましくは10回、さらに好ましくは15回、特に20回で30%以上、例えば50%以上の値を維持できる。

表面処理剤で処理されるカーペットの色の

$L = 40 \sim 80$ 、好ましくは $L = 40 \sim 60$ であってよい；

$a = +0.1 \sim -0.8$ 、好ましくは $a = -0.1 \sim -0.6$ であってよい；

$b = -1.3 \sim -2.5$ 、好ましくは $b = -1.7 \sim -2.1$ であってよい。

10 カーペットは、汚染、クリーニング、再汚染というサイクルを1回繰り返したとき再汚染時の防汚率が好ましくは20%以上、より好ましくは30%以上を維持できる。

本発明の表面処理剤をカーペット用繊維に用いた際に、IR-ATR法による塗膜の表面分析において、クリーニング後の以下の式で示される表面処理剤の残存率の値が10%以上

$$\text{残存率(\%)} = 100 \times (A_2 / A_1)$$

$A_1$  : クリーニング前のIR強度比

$A_2$  : クリーニング後のIR強度比

を達成できる。

20 IR強度比は、式：

IR強度比 = (S i - O - S i 基の吸収ピーク面積) / (ナイロンのアミド基の吸収ピーク面積)

で定義される。

25 S i - O - S i 基の吸収ピーク面積は積分区間  $1090 \sim 981 \text{ cm}^{-1}$  で算出されるピーク面積である。ナイロンのアミド基の吸収ピーク面積は積分区間  $1673 \sim 1583 \text{ cm}^{-1}$  で算出されるピーク面積である。

クリーニング後の塗膜の残存率の値が10%以上、例えば10%以上、特に30%以上であってよい。

また、塗膜の屈折率は1.35以下、例えば、1.32以下、1.30であつ

てよい。塗膜の屈折率は、白色光屈折計（アッペ屈折計）を用いて測定される。光源には白色光を補償器を使ってナトリウムD線に交換したものをを用いて、これに対する屈折率を測る。

## 5 発明の好ましい態様

実施例および比較例を示し本発明を具体的に説明するが、実施例は本発明を限定するものではない。

「部」は、特記しない限り、重量部を表す。

試験は、次のようにして行った。

## 10 ヌープ硬度

ガラス板上に、無機・有機ハイブリッド材料の膜（厚さ1  $\mu\text{m}$ ）を形成する。膜のヌープ硬度を、寺沢式微小硬度計（SM-2 太洋テスター製）により測定する。

## 撥水性

15 表Iに示す組成のイソプロピルアルコール／水混合液の小滴をカーペット生地表面に静かに置き、3分後に液滴の形状を保っている液の中でのイソプロピルアルコールの最大含量で表す。

表 I

20	混合組成（体積比％）	
	イソプロピルアルコール	水
	60	40
	50	50
	40	60
25	30	70
	20	80
	10	90
	0	100

## 30 撥油性

撥油性は、AATCC-TM-118-1966によって、表IIに示す試験溶液を試料布の上、2ヶ所に数滴（径約4mm）置き、30秒後の浸漬状態を観察し、浸漬を示さない試験溶液が与える撥油性の最高点を撥油性とする。

表 I I

	撥油性	試験溶液	表面張力(dyn/cm 25°C)
5	8	n-ヘプタン	20.0
	7	n-オクタン	21.8
	6	n-デカン	23.5
	5	n-ドデカン	25.0
	4	n-テトラデカン	26.7
10	3	n-ヘキサデカン	27.3
	2	ヘキサデカン 3 5 部	
		ヌジョール 6 5 部の混合溶液	29.6
	1	ヌジョール	31.2
	0	1 に及ばないもの	—

## 15 防汚性

表面処理剤で処理したカーペットについて、防汚性を AATCC-TM-123-1995 に準じ以下の方法で評価した。

予め、カーペット生地を 5.5cm×8cm にカットし、恒温恒湿槽 (21°C、65%RH) に 4 時間以上静置させた後、十分に乾燥させた下記組成のドライソイルを付着させ汚す。

20 具体的には、上記のカーペット片の処理面を上にし、ボールミル内部に 5 枚貼付け、カーペット片の表面積 1cm<sup>2</sup> あたり、0.031g のドライソイル (カーペット 5 枚の場合はドライソイルを 6.82g) とセラミックボール (直径 2.0cm) 50 ヶをボールミルにいれ、80rpm で 7 分 30 秒回転させることでカーペット片表面に均一にドライソイルを付着させる。ここで使用するボールミルは円筒状で、内部底辺の直径 12.0cm、高さ 9.5cm である。その後、  
25 付着した過剰のドライソイルを家庭用電気掃除機で徹底的に吸引し、色彩色差計 (ミノルタ CR-310) を用いてカーペット表面の色差 (ΔE) を測定し、防汚率を求める。

ドライソイルの組成は次のとおりである。

表 I I I

30	成 分	重量比 (%)
	ピートモス	38.4
	セメント	18
	カオリン	18
	シリカ	18
35	カーボンプラック	1.15
	酸化鉄 (I I I)	0.30
	ヌジョール	6.25

L、a、bの値はL:25-31、a:2.3-2.6、b:4.2-4.8である。

### クリーニング方法

5 表面処理剤で処理したカーペット生地を、AATCC-TM-138-1992の方法に準じてクリーニングする。クリーニングの詳細は以下の通りである。

11cm×11cmにカットしたカーペット片表面を50℃の流水で1分間洗い流し、マングル（圧力5mg/cm<sup>2</sup>）で絞る。カーペット片をJIS L1023-1992記載のクリーニング試験機（STAIN & CLEANING TESTER：YOSHIDA SEIKI SEISAKUSYO製）の試験台に載せ固定し、回転ブラシがカーペットパイルを擦るようにセットする。50℃に温調したウリル硫酸ナトリウム（SLS）1%水溶液（NaOH水溶液でpH8に調整）5.6mlをピペットでカーペットに注ぎ、回転ブラシと試験台を回転させ、カーペットをクリーニングする。試験台が正方向に5回転、逆方向に5回転、更に正方向に5回転、逆方向に5回転（この間は回転ブラシがカーペットを擦りつづける）する操作を、クリーニング1回とする。

15 クリーニング試験において、クリーニング操作を5回繰り返す。但し、SLS1%水溶液は追加しない。

なお、試験台の回転数は20rpm、ブラシの回転数は240rpmとし、クリーニング試験機のバキューム、水噴射ノズルは使用しない。

20 カーペットを50℃の流水で、徹底的に濯ぎ、マングルで絞り、105℃で30分間熱風乾燥器内で乾燥させてクリーニング終了とする。

### F分残存率

表面処理剤で処理したカーペットについてF分残存率を以下の方法で、求める。クリーニング前後のカーペットを200mg採取し、酸素フラスコ燃焼法にてF<sup>-</sup>（フッ素イオン）を吸収液である水に吸収させる。次に、フッ素イオン電極法によりF<sup>-</sup>（フッ素イオン）を算出し、F分残存率を求める。

### 表面処理剤の残存率

表面処理剤で処理したナイロンフィルムについて残存率を以下の方法で求める。クリーニング前後のナイロンフィルムを5.5×1.5cmにカットし、IR-ATR法（Perkin Elmer 社製 FT-IR 1760X）による塗膜の表面分析を行い、

残存率を求める。

#### 合成例 1

攪拌機、温度計、滴下ロートを備えた 100 ml フラスコで、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン  $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$  (TMSM) (信越化学製) 15 部とテトラエトキシシラン  $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4]$  (TEOS) (信越化学製) 15 部に、ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシルトリエトキシシラン  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$  (含フッ素化合物) (信越化学製) 1.5 部およびメタクリル酸メチル (MMA) 5 部を添加し室温で 1 時間攪拌しながら、加水分解と重縮合反応をさせた。得られた化合物を生成物 1 とした。

#### 合成例 2

合成例 1 でヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシルトリエトキシシラン 1.5 部の代わりに、パーフルオロオクチルエチルアクリレート 1.5 部を用いた以外は合成例 1 と全く同じ方法で生成物 2 を調製した。

#### 合成例 3

攪拌機、温度計、滴下ロートを備えた 100 ml フラスコで、テトラエトキシシラン (TEOS) (信越化学製) 30 部に、ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシルトリエトキシシラン (含フッ素化合物) (信越化学製) 1.5 部およびポリメタクリル酸メチル (PMMA) 5 部を添加し室温で 1 時間攪拌しながら、加水分解と重縮合反応をさせた。得られた化合物を生成物 3 とした。

#### 合成例 4

攪拌機を備えた 250 ml フラスコに、

$\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  ( $n=3, 4, 5$  の化合物の重量比 5:3:1 の混合物)

で示される化合物 25 部、ポリアルキレングリコールメタアクリレート

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{CH}_3$  10 部、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{12}\text{H}$  4 部、

3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$  3 部、

グリセロールモノメタクリレート

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$  1 部、テトラエトキシシラン 30 部、エタノール

120部を加え、攪拌しながら0.5N塩酸 9部を添加し、室温にて24時間攪拌して加水分解と重縮合反応をさせ、得られた化合物を生成物4とした。

#### 比較合成例 1

合成例 1 においてメタクリル酸メチル 5 部の代わりにメタクリル酸 5 部 (MAA) を用いた以外は合成例 1 と全く同じ方法で生成物 5 を調製した。

#### 比較合成例 2

合成例 1 でヘプタデカフルオロー 1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシルトリエトキシシラン (含フッ素化合物) 1. 5 部の代わりに n-デシルトリエトキシシラン (長鎖アルキル化合物) 1. 5 部を使用した以外は合成例 1 と全く同じ方法で生成物 6 を調製した。

#### 比較合成例 3

合成例 1 で、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 15 部およびテトラエトキシシラン 15 部の代わりにメタクリル酸メチル 30 部を用いた以外は、合成例 1 と全く同じ方法で生成物 7 を調製した。

#### 比較合成例 4

合成例 4 で、テトラエトキシシラン 30 部の代わりに、ポリアルキレングリコールメタクリレート 30 部を用いた以外は合成例 4 と全く同じ方法で、生成物 8 を調製した。

#### 製造例 1

##### 生成物 1 の重合 (溶液 A)

合成例 1 で得られた生成物 1、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) を表 A に示す量で混合し混合液を調製した。

この混合液を加熱溶解させた後、環流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた 1L 四つ口フラスコに入れ、窒素置換を行い溶存酸素を除去した。次に、開始剤である過硫酸アンモニウム (APS) を表に示す量で仕込んだ。攪拌下、60℃で 8 時間共重合反応を行わせて共重合体 (溶液 A) を得た。共重合体のガラス転移点は 110℃であった。

#### 製造例 2

##### 生成物 2 の重合 (溶液 B)

製造例1で用いられた生成物1の代わりに、生成物2を用いた以外は製造例1と全く同じ方法で共重合体（溶液B）を得た。共重合体のガラス転移点は108℃であった。

### 製造例3

#### 5 生成物3の調製（溶液C）

合成例3で得られた生成物3、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）を表Aに示す量で混合し混合液（溶液C）を調製した。化合物（生成物3）のガラス転移点は110℃であった。

### 製造例4

#### 10 生成物1のエマルジョン重合（エマルジョンA）

合成例1で得られた生成物1、純水、n-ラウリルメルカプタン（LSH）、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム（ハイテノールN-17、アニオン性乳化剤）、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（ノニオンHS-220、ノニオン性乳化剤）、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリレート（ノニオンLT-221、ノニオン性乳化剤）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（DPM）を表Aに示す量で混合し混合液を調製した。

この混合液を加熱溶解させた後、超音波乳化機で乳化し、得られた乳化液を、環流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた1L四つ口フラスコに入れ、窒素置換を行い溶存酸素を除去した。次に、開始剤である過硫酸アンモニウム（APS）を表Aに示す量で仕込んだ。攪拌下、60℃で8時間共重合反応を行わせて、共重合体（エマルジョンA）を得た。共重合体のガラス転移点は109℃であった。

### 製造例5

#### 25 生成物2のエマルジョン重合（エマルジョンB）

製造例4で用いられた生成物1の代わりに、生成物2を用いた以外は製造例4と全く同じ方法で共重合体（エマルジョンB）を得た。共重合体のガラス転移点は108℃であった。

### 製造例6



製造例1で用いられた生成物1、DMFの代わりに、生成物4、イソプロピルアルコール（IPA）を用いた以外は製造例1と全く同じ方法で共重合体（溶液D）を得た。共重合体のガラス転移温度は105℃であった。

比較製造例 1

5 生成物 5 の重合（溶液D）

製造例 1 で用いられた生成物 1 の代わりに、生成物 5 を用いた以外は製造例 1 と全く同じ方法で共重合体（溶液E）を得た。

比較製造例 2

生成物 6 の重合（溶液E）

10 製造例 1 で用いられた生成物 1 の代わりに、生成物 6 を用いた以外は製造例 1 と全く同じ方法で共重合体（溶液F）を得た。

比較製造例 3

生成物 5 のエマルジョン重合（エマルジョンC）

15 製造例 1 で用いられた生成物 1 の代わりに、生成物 5 を用いた以外は製造例 4 と全く同じ方法で共重合体（エマルジョンC）を得た。

比較製造例 4

生成物 6 のエマルジョン重合（エマルジョンD）

製造例 5 で用いられた生成物 1 の代わりに、生成物 6 を用いた以外は製造例 4 と全く同じ方法で共重合体（エマルジョンD）を得た。

20 比較製造例 5

製造例 1 で、用いられた生成物 1 の代わりに生成物 7 を用いた以外は製造例 1 と全く同じ方法で共重合体（溶液G）を得た。

比較製造例 6

25 製造例 1 で、用いられた生成物 1 の代わりに生成物 8 を用いた以外は製造例 1 と全く同じ方法で共重合体（溶液H）を得た。

表 A

	製 造 例						比 較 製 造 例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
DPM	—	—	—	30	30	—	—	—	30	30	—	—
純水	—	—	—	401.3	401.3	—	—	—	401.3	401.3	—	—
LSH	—	—	—	3	3	—	—	—	3	3	—	—
N-17	—	—	—	4.5	4.5	—	—	—	4.5	4.5	—	—
HS-220	—	—	—	6	6	—	—	—	6	6	—	—
LT-221	—	—	—	4.5	4.5	—	—	—	4.5	4.5	—	—
APS	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
生成物 1	90	—	—	90	—	—	—	—	—	—	—	—
生成物 2	—	90	—	—	90	—	—	—	—	—	—	—
生成物 3	—	—	90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
生成物 4	—	—	—	—	—	90	—	—	—	—	—	—
生成物 5	—	—	—	—	—	—	90	—	90	—	—	—
生成物 6	—	—	—	—	—	—	—	90	—	90	—	—
生成物 7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	90	—
生成物 8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	90
DMF	450	450	450	—	—	—	450	450	—	—	450	450
I P A	—	—	—	—	—	450	—	—	—	—	—	—

## 実施例 1

製造例 1 で得た溶液 A を N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) で希釈して固形分 3 重量%の液を調製した。

これをナイロン製パイルカーペット生地 (ブルー未バックング品) にフッ素分濃度 400 ppm になるようにスプレー塗装し、130℃で10分間加熱乾燥した。クリーニング前後で防汚性、撥水性、撥油性、および塗膜の付着率を評価した。一方、処理液から形成した膜のヌープ硬度を測定した。

結果を表 C に示す。

## 実施例 2

製造例 2 で得た溶液 B を N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) で希釈して固形分 3 重量%の液を調製した。これを実施例 1 と同様に評価した

結果を表 C に示す。

## 実施例 3

製造例 3 で得た溶液 C を N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) で希釈して固形分 3 重量%の液を調製した。これを実施例 1 と同様に評価した。

結果を表 C に示す。

## 実施例 4

製造例 4 で得たエマルション A を純水で希釈して固形分 3 重量%の液を調製した。

これをナイロン製パイルカーペット生地 (ブルー未バックング品) にフッ素分濃度 400 ppm になるようにスプレー塗装し、130℃で10分間加熱乾燥した。クリーニング前後で防汚性、撥水性、撥油性、および塗膜の付着率を評価した。一方、処理液から形成した膜のヌープ硬度を測定した。

結果を表 C に示す。

## 実施例 5

製造例 5 で得たエマルション B を純水で希釈して固形分 3 重量%の液を調製した。これを実施例 4 と同様に評価した。

結果を表 C に示す。

## 実施例 6

製造例 6 で得た溶液 D をエタノールで希釈して固形分 3 重量%の液を調製した。  
これを実施例 1 と同様に評価した。

結果を表 C に示す。

比較例 1 および 2

- 5 比較製造例 1、2 で得たそれぞれの溶液を N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) で希釈して固形分 3 重量%の液を調製した。これを実施例 1 と同様に評価した。

結果を表 C に示す。

比較例 3 および 4

- 10 比較製造例 3、4 で得たそれぞれのエマルションを純水で希釈して固形分 3 重量%の液を調製した。これを実施例 4 と同様に評価した。

結果を表 C に示す。

比較例 5 および 6

- 15 比較製造例 5、6 で得た溶液をそれぞれ DMF、IPA で希釈して固形分 3 重量%の液を調製した。これを実施例 1 と同様に評価した。

結果を表 C に示す。

表B

		実 施 例						比 較 例					
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
無機成分	TMSM	○	○	—	○	○	—	○	○	○	○	—	—
	TEOS	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—
有機成分	MMA	○	○	—	○	○	—	—	○	—	○	○	—
	PMAA	—	—	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	MAA	—	—	—	—	—	—	○	—	○	—	—	—
	含フッ素化合物	○	○	○	○	○	○	○	—	○	—	○	○
	長鎖アルキル化合物	—	—	—	—	—	—	—	○	—	○	—	—
	ポリメタクリレート	—	—	—	—	—	○	—	—	—	—	—	○
	3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	—	—	—	—	—	○	—	—	—	—	—	○
	クマロン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	クマロン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	クマロン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
乳化剤		—	—	—	○	○	—	—	—	○	○	—	—

表C

		実 施 例						比 較 例					
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
クリーニング前	撥水性	50	50	50	50	50	50	30	0	30	0	50	50
	撥油性	3	3	3	3	3	4	2	0	2	0	3	5
	防汚率 (%)	77	77	77	75	75	70	37	20	37	20	60	15
クリーニング後 (5回クリ ーニング)	撥水性	50	50	50	50	50	50	0	0	0	0	50	20
	撥油性	3	3	3	3	3	4	0	0	0	0	3	0
	防汚率 (%)	74	74	74	72	72	70	14	0	14	0	30	5
	F分残存 率(%)	95	95	95	92	92	90	5	-	5	-	90	50
スラブ硬度		30	30	30	28	28	25	10	30	10	29	5	5
塗膜の付着率 (%)		95	95	95	90	90	90	20	95	10	90	90	50

### 発明の効果

本発明によれば、クリーニング前後に十分な撥水撥油性、塗膜の残存性および防汚性を維持し、耐久性を与える無機・有機ハイブリッド材料からなる表面処理剤が得られる。

## 請 求 の 範 囲

1. 繊維に処理した際に、処理繊維が、

(1) 防汚性試験において、クリーニング後に以下の式で示される防汚率の値  
5 が30%以上

$$\text{防汚率(\%)} = 100 \times (\Delta E_N - \Delta E_{Tn}) / \Delta E_N$$

$\Delta E_N$  : 未処理カーペットの防汚試験後の色差

$\Delta E_{Tn}$  : 表面処理剤処理カーペットの防汚試験後の色差

$n$  : クリーニング回数 ( $n$  は1~20の整数)

10 (2) IR-ATR法による塗膜の表面分析において、クリーニング後に以下の式で示される表面処理剤の残存率の値が10%以上

$$\text{残存率(\%)} = 100 \times (A_2 / A_1)$$

$A_1$  : クリーニング前のIR強度比

$A_2$  : クリーニング後のIR強度比

15 (3) 表面処理剤のヌープ硬度(KH)が5以上の特性を有する表面処理剤。

2. (A) 金属アルコキシド、ならびに

(B)

(B-i) 炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー、

20 (B-ii) 非フッ素系(メタ)アクリル酸誘導体モノマー、および

(B-iii) 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物または(B-iv) 炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマー  
からなる重合体

からなる表面処理剤。

25 3. (A) 金属アルコキシド、ならびに

(C)

(C-i) 非フッ素系(メタ)アクリル酸誘導体モノマー、

(C-ii) 炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマー  
からなる共重合体



からなる表面処理剤。

4. (A) 金属アルコキシド、

(D) (D-i) 非フッ素系 (メタ) アクリル酸誘導体モノマーからなる重合体、  
および

5 (E) 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物  
からなる表面処理剤。

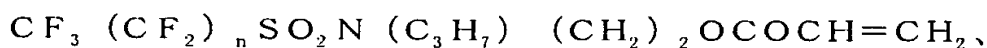
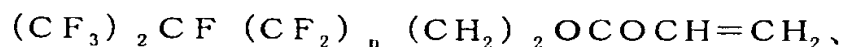
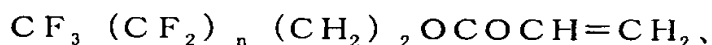
5. 金属アルコキシド (A) のアルコキシド基数が 1 ~ 12 である請求項 2 または 3 または 4 に記載の処理剤。

6. 金属アルコキシド (A) の金属が Si、Ti、Al、Zr、Sn および Fe  
10 からなる群から選択される請求項 2 または 3 または 4 に記載の処理剤。

7. 炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー (B-i)  
の金属原子が Si、Ti、Al、Zr、Sn および Fe からなる群から選択  
される請求項 2 に記載の処理剤。

8. 金属アルコキシドと反応する官能基を有する含フッ素化合物 (B-ii)  
15 ii) または (E) の官能基が、アルコキシシラン基、カルボキシル基、水酸基、  
エポキシ基、リン酸基、ハロゲン化シリル基、スルホン酸基、イソシアネートお  
よびブロックされたイソシアネート基からなる群から選択された反応性基である  
請求項 2 または 4 に記載の処理剤。

9. 炭素-炭素二重結合を有する含フッ素モノマー (B-iv) または (C-  
20 ii) が、



[式中、 $n=0 \sim 10$  である。]

25 からなる群から選ばれた少なくとも一つの物質である請求項 2 または 3 に記載の  
処理剤。

10. 表面全体に微細な凹凸が形成されて粗面化された凹凸層からなり、凹凸  
層の表面粗さが最大高さ ( $R_{\text{max}}$ ) で  $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$  である請求項 2 または  
3 または 4 に記載の処理剤から形成された塗膜。

11. 塗膜の膜厚0.001～100 $\mu$ mである請求項10に記載の塗膜。

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 661957	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/06257	国際出願日 (日.月.年) 13.09.00	優先日 (日.月.年) 17.09.99
出願人(氏名又は名称) ダイキン工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. D06M13/144, D06M15/277

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. D06M13/144, D06M15/277, C09K3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 0438886, A1 (MINESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 31. 7月. 1991 (31. 07. 91) P 6, Example 1 & JP, 3-193975, A	3, 5, 6
PX	WO, 00/52251, A1 (ダイキン工業株式会社) 8. 9月. 2000 (08. 09. 00) 全文 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 12. 00

国際調査報告の発送日

12.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実



4S

9829

電話番号 03-3581-1101 内線 3473

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 7-157335, A (トヨタ自動車株式会社 他1名) 20. 6月. 1995 (20. 06. 95) 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP, 7-257942, A (アイシン精機株式会社 他1名) 9. 10月. 1995 (09. 10. 95) 全文 (ファミリーなし)	1-11

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# PATENT COOPERATION TREATY

PCT



From the INTERNATIONAL BUREAU

## NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)


To:

AOYAMA, Tamotsu  
Aoyama & Partners  
IMP Building  
3-7, Shiromi 1-chome  
Chuo-ku, Osaka-shi  
Osaka 540-0001  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 09 November 2000 (09.11.00)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference 661957	
International application No. PCT/JP00/06257	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
Applicant DAIKIN INDUSTRIES, LTD. et al	International filing date (day/month/year) 13 September 2000 (13.09.00)  Priority date (day/month/year) 17 September 1999 (17.09.99)

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
17 Sept 1999 (17.09.99)	11/263591	JP	06 Nove 2000 (06.11.00)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Carlos Naranjo   Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

Form PCT/IB/304 (July 1998)

003647189

外国方

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 661957	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/06257	International filing date (day/month/year) 13 September 2000 (13.09.00)	Priority date (day/month/year) 17 September 1999 (17.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC D06M 13/144, 15/277		
Applicant DAIKIN INDUSTRIES, LTD.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70 16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 26 March 2001 (26.03.01)	Date of completion of this report 06 December 2001 (06.12.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/06257

## I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 00/06257

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1, 2, 4, 7-11	YES
	Claims	3, 5, 6	NO
Inventive step (IS)	Claims	1, 2, 4, 7-11	YES
	Claims	3, 5, 6	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

Claims 3, 5 and 6

Claim 1 of Document 1 (EP, 0438886, A1) discloses a fiber-treating agent containing fluorochemical type water- and oil-repellent agent, and metal alcoholate. An acrylate is a typical fluorochemical type water- and oil-repellent agent and it is obvious that the fluorochemical type water- and oil-repellent agent in the above-mentioned document also includes a copolymer of a fluorine-free (meth)acrylic acid derivative monomer and a fluoromonomer having a carbon-carbon double bond.

Therefore, since there is no difference between the invention disclosed in Document 1 and the invention set forth in Claims 3, 5 and 6, Claims 3, 5 and 6 lack novelty.

Claims 1, 2, 4, 7 to 11

Document 3 (JP, 7-157335, A) is a document that reflects the general state of the art in this technical field and discloses a coating liquid comprising a metallic alkoxide sol and fluoroacrylate copolymer. However, the feature of using said coating liquid with fibers is neither disclosed nor suggested in any of the documents cited in the international search report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



PCT

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 21 DEC 2001

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 661957	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JPO0/06257	国際出願日 (日.月.年) 13.09.00	優先日 (日.月.年) 17.09.99	
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. D06M13/144, D06M15/277			
出願人 (氏名又は名称) ダイキン工業株式会社			

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。  
☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で \_\_\_\_\_ ページである。
- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
  - ☒ 国際予備審査報告の基礎
  - ☐ 優先権
  - ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
  - ☐ 発明の単一性の欠如
  - ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
  - ☐ ある種の引用文献
  - ☐ 国際出願の不備
  - ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 26.03.01	国際予備審査報告を作成した日 06.12.01		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 川端 康之	4S	9829
電話番号 03-3581-1101 内線 3473			

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1, 2, 4, 7-11	有
	請求の範囲	3, 5, 6	無
進歩性 (IS)	請求の範囲	1, 2, 4, 7-11	有
	請求の範囲	3, 5, 6	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1 - 11	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲 3, 5, 6

文献1 (EP, 0438886, A1)

のclaim1には fluorochemical type water- and oil-repellent agent と metal alcoholate を含有する繊維処理剤が記載されている。

含フッ素撥水撥油剤として、アクリレート系のものは代表的なものであり、上記文献の fluorochemical type water- and oil-repellent agent には、非フッ素系（メタ）アクリル酸誘導体モノマーと炭素炭素二重結合を有する含フッ素モノマーを共重合したものも当然含まれる。

したがって、文献1には、文言上、請求の範囲3, 5, 6と相違のない発明が記載されているので、請求の範囲3, 5, 6は新規性を有さない。

請求の範囲 1, 2, 4, 7-11

文献3 (JP, 7-157335, A)

は当該技術分野の一般的水準を示す文献であり、金属アルコキシドゾルとフルオロアクリレート系共重合体からなるコーティング液が記載されている。しかしながら、該コーティング液を繊維に用いることについては、国際調査報告で列挙した文献のいずれにも、記載も示唆もない。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**